

WATER-RESISTANT ADHESIVE

Publication number: JP56127675 (A) Also published as:
 Publication date: 1981-10-06 JP59050271 (B)
 Inventor(s): YAMADA TADAKAZU; TANAKA KATSUAKI; HASE YUKIMASA; JP1274466 (C)
 TAMURA YASUO +
 Applicant(s): HOHNEN OIL, SUGIYAMA SANGYO KAGAKU KENK. YUTAKA
 HORUMARIN KOGYO KK +
 Classification:
 - international: C08L61/00; C08L61/20; C08L61/24; C08L89/00; C09J161/00;
 C09J189/00; C08L61/00; C08L89/00; C09J161/00; C09J189/00;
 (IPC1-7): C08L61/24; C09J3/16
 - European:
 Application number: JP19800031035 19800312
 Priority number(s): JP19800031035 19800312

Abstract of JP 56127675 (A)

PURPOSE: To prepare a low-cost adhesive having excellent water resistance and suitable for the bonding of wood, inorganic formed articles, etc., by compounding, as main components, a ketone-modified urea resin liquid, a powdery material composed mainly of proteins insoluble in water at normal temperature, an alkali or alkaline earth metal oxide or hydroxide, etc.; CONSTITUTION: The objective adhesive is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of a ketone-modified urea resin liquid (e.g. a reaction product of a urea resin precondensate having a urea/formaldehyde molar ratio of 1/(1.5-12) with 0.3-3mol, based on 1mol of the urea, of ketone) with (b) pref. 5-200pts.wt. of a powdery material composed mainly of proteins insoluble in water at normal temperature (e.g. soybean flour defatted at high temperature, rapeseed cake powder defatted at high temperature, etc.), and (C) pref. 0.5-50pts.wt. of one or more compounds selected from alkali or alkaline earth metal oxide, hydroxide or basic salts (pref. oxide or hydroxide of magnesium, calcium, etc.).

.....
 Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—127675

⑮ Int. Cl.³
C 09 J 3/16
C 08 L 61/24

識別記号

庁内整理番号
7016—4 J
7455—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)10月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑰ 耐水性接着剤

⑱ 発明者 田村靖夫

横浜市戸塚区飯島町2632の5

⑲ 特 願 昭55—31035

⑲ 出 願 人 財団法人杉山産業化学研究所

⑳ 出 願 昭55(1980)3月12日

横浜市戸塚区影取町11

㉑ 発 明 者 山田忠和

㉑ 出 願 人 豊年製油株式会社

横浜市戸塚区影取町9

東京都千代田区大手町1の2の3

㉒ 発 明 者 田中克明

㉒ 出 願 人 豊ホルマリン工業株式会社

神奈川県中郡大磯町大磯2425の4

東京都千代田区大手町1の2の3

㉓ 発 明 者 長谷行正

横浜市戸塚区影取町9

明 細 書

1. 発明の名称

耐水性接着剤

2. 特許請求の範囲

- (1) (4) ケトン変性ユリア樹脂、(5) 高濃水性不溶な蛋白質を主成分とする粉状物、および(6) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭化物、水酸化物あるいは塩基性塩を主体として成る耐水性接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ性下で硬化する新規な接着剤組成物に関するもので、その目的とするところは、木材や無機質成形物等の接着に好適な耐水性に優れた安価な接着剤を提供することにある。

従来からユリア樹脂はプラスチックの中で最も安価な樹脂であり、そのために合板やパーティクルボードの接着剤等にも広く使用されている。

ユリア樹脂は、一般に、アルカリ性下で付加反応させ、次いで酸性下で縮合反応させている。

従って、ユリア樹脂を硬化させる際には、酸性の硬化剤を使用し、pH 3～6 の酸性に於て硬化せしめる。

ユリア樹脂を用いて木材を接着した場合、優れた接着強度が得られるが、耐水接着性能や耐久接着性能は十分

と云い難い。

そのため、高濃な耐水性や耐久性が必要な場合はメラミン等を共縮合させている。

しかし、メラミンは尿素に比べて価格が高いため、メラミンを共縮合した樹脂液も高価になる。

ユリア樹脂の耐水性や耐久性が不十分な理由は、樹脂を硬化させたときに使用した酸が接着層に残存してメチレン結合の分解反応触媒として作用するためであり、それゆえ接着層に残存する酸を除去するとユリア樹脂液状で接着したものでも優れた耐水性と耐久性を示すようになる。

従って、ユリア樹脂をアルカリ性下で硬化させるようにすれば優れた耐水接着性能と耐久接着性能を有する安価な木材用接着剤が得られるばかりか、そのほとんどがアルカリ性を呈し、かつ、強度的にも比較的強い無機質成形物等の接着剤としても有効に利用できるようになる。

このような観点から、本発明者らはアルカリ性で硬化するアミノ樹脂の研究を進めてきた。

そして、先に、アミノ化合物1モルに対し、ホルムアルデヒド1.5～12モル、ケトン0.3～3モルを共縮合せしめることによりアルカリ性で硬化する変性アミノ樹脂液を製造し、特許出願した。(特願昭54—88792号)

本発明は、この先願発明におけるアルカリ硬化型変性アミノ樹脂液の接着性能をさらに改善したものである。

すなわち、本発明は、(1) 炭素、ホルムアルデヒドおよ

びケトンを含む成分とし、アルカリ性下で硬化する変性ユリア樹脂液に、(4)常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加え、さらに(5)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは塩基性塩の1種もしくは2種以上の混合物を加えて得る耐水性塗層剤である。

本発明に使用されるケトン変性ユリア樹脂液は、例えば、尿素1モルに対してホルムアルデヒドを1.5～12モルの割合で混合し、公知の方法により加熱縮合して得たユリア樹脂の初期縮合物に、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン等のときケトンの1種もしくは2種以上を尿素1モル当たり0.3～3モルの割合で添加し、温度50～90℃、pH 8.5～12のアルカリ性下で共縮合せしめる方法によって製造されるものである。

また、予め、尿素とホルムアルデヒド、ならびにケトンとホルムアルデヒドを別々に加熱縮合しておき、これらの初期縮合物を常温または加温下で混合し、アルカリ性下で硬化せしめるようにしたケトン変性ユリア樹脂液も使用される。

さらに、必要に応じて、前記変性ユリア樹脂液の製造時に少量のチオ尿素、エチレン尿素、メラミン、アセトグアナミン、フェノール、レゾルシノール等の1種もしくは2種以上を添加しても本発明の効果は得られ、また、油粉、デキストリン、アラビアガム、アルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸アミド、カルボ

キシレート、水酸化物もしくは塩基性塩を添加しても急激な増粘は認められず、ゆるやかに増粘して粘弾性に富む塗層剤が得られる。

また、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物は比較的安価なものが多く、塗層剤のコストを引き下げるといった経済的效果を有するばかりか、ケトン変性ユリア樹脂液が被塗物へ過度に浸透してしまうことを防止するので耐浸透性の向上、さらには耐水浸透性能の向上に著しい効果を示す。

本発明に使用されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは塩基性塩とは、リチウム、カリウム、ナトリウム等のときアルカリ金属もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のときアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩、亜硫酸塩等の1種もしくは2種以上の混合物であって、これらアルカリ性を示す金属化合物はケトン変性ユリア樹脂の硬化を促進する作用を有する。

これらのアルカリ性を示す金属化合物のうち、特に、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物は、添加した蛋白質と結合して塗層剤の耐水性を増す作用を有するので本発明の効果を一層顕著に発揮させる上で好ましい。

また、さらに、これらの金属化合物に、銅、アルミニウム、亜鉛、鉄、クロム、モリブデン等のとき多価金

属の酸化物、水酸化物、もしくは塩基性塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等の塩類を併用、添加しても本発明の効果は変わらない。

本発明における最大の特徴は、このケトン変性ユリア樹脂液に常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加えることである。

常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物とは、常温水に添加したとき短時間のうちに可溶化して著しい増粘を示すことがない蛋白質系の粉状物質のことであって、例えば、通常、増量剤として使用することのない高温脱脂大豆粉、高温脱脂ナタネ粕粉、コーングルテン粉、乾燥血粉、ミルクカゼイン、凍結蛋白、固体蛋白等のとき水に不溶な蛋白質もしくは炭素蛋白質を主成分とする粉状物があげられる。

通常、増量剤には、増量剤として、低温脱脂大豆粉、卵白、血液アルブミン等、常温水に容易に溶解する蛋白質を主成分とする粉状物が使用されている。

しかしながら、ケトン変性ユリア樹脂液に、これら通常使用されている常温水に可溶な蛋白質系粉状物を添加すると、さらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは塩基性塩を添加したときに、瞬間的に増粘し、混合液がゲル化してしまう。

しかるに、本発明のごとく、通常増量剤として使用することのない常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を添加すると、アルカリ金属またはアルカリ土類金属

の酸化物、水酸化物、もしくは塩基性塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等の塩類を併用、添加しても本発明の効果は変わらない。

本発明の塗層剤は、(1)ケトン変性ユリア樹脂液、(2)常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物、(3)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは塩基性塩の1種または2種以上の混合物の3成分を必須成分とするものであって、その配合割合はケトン変性ユリア樹脂液100重量部に対して、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物5～200重量部、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは塩基性塩0.5～50重量部とするのが好ましい。

この際、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物の配合量が200重量部以上になると、耐水浸透性能が低下するし、また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物もしくは塩基性塩の配合量が50重量部以上になると塗層剤の可使用時間が著しく短くなって実用上問題を来す。

本発明の塗層剤は、使用に際して小波粉、大波粉、米粉、コーンスターチ、タピオカ澱粉等のとき澱粉を主体とする増量剤や、石膏、ケイ酸土、クレー、セオライト、タルク、石綿等のとき無機質充填剤、あるいはタール、樹脂、有機質充填剤等のごとき有機質充填剤を添加しても本発明の効果には影響がない。

さらに、酢酸ビニル樹脂、エチレン酢酸共重合樹脂、ア

クリル酸エステル樹脂等のごとき熱可塑性樹脂エマルジョンや、SBR、NBR、IR、CR等のごとき合成ゴムラツクスを添加しても差支えない。

本発明の耐水性接着剤は、合板、単板接着材、集材材、パーティクルボード、ハードボード、木質パネル等のごとき木質材料の接着に好適なばかりでなく、石棉スレート板、ケイ酸カルシウム板、炭酸マグネシウム板、岩綿板、パルプセメント板、石膏ボード、木毛セメント板、発泡コンクリート板、ガラス繊維等のごとき無機質成形物の接着にも使用でき、寒温水環境にも強力に耐え得る優れた耐水接着性能を示す。

次に本発明の実施例をあげる。

実施例1

アセトン116g、ホルムアルデヒド(含有量81%)148g、37%ホルマリン162gを容量1Lのビツロプラスコにとり、攪拌しながら2%苛性ソーダ水溶液を少量ずつ滴下し、反応液のpHを8.4~9.6(で、B試験版)の範囲内に調整した。

温度を70℃前後に保って攪拌を続け、2%苛性ソーダ水溶液を加えてpHを8.4~9.6の範囲内に保ちながら3時間反応を続けた。

その後、冷却して得たアセトン樹脂初期縮合物と市販のユリア樹脂液(豊年製油工業、UL-U02)とを1対1(重量比率)の割合で常温にて均一に混合した。このようにして得たアセトン変性ユリア樹脂液100部

に対して、(1)常温水に溶解する血液アルブミン、低温脱脂大豆粉等の蛋白質を主成分とする粉末、あるいは常温水に不溶な高温脱脂大豆粉、高温脱脂ナメ細粉等の蛋白質を主成分とする粉末を10部、(2)消石灰粉末10部、(3)水5部をそれぞれ加えて糊液を調製した。これらの糊液を常温に放置したときの状態の変化を観察した。

また、これらの糊液を厚さ2.0mm、含水率7~8%のラワン単板の表裏面にそれぞれ150g/㎡の割合で塗付し、同じ厚さのラワン単板を横縦方向が互いに直交するように重ね合わせ、10kg/cm²の圧力で15分間加圧した後、温度120℃、圧力10kg/cm²で2.5分間加熱、加圧して合板を製造した。

得られた合板の接着引張り強さをJIS規格の合板試験法に準じて測定した。

以上の諸試験結果をまとめて次表に示す。

		対 照		本 発 明	
		血液アルブミン	低温脱脂大豆粉	高温脱脂大豆粉	高温脱脂ナメ細粉
蛋白質系粉末の種類		5分でゲル化	5分でゲル化	2時間放置してやや増粘	2時間放置してやや増粘
平均接着強さ	常 温	—	—	12.7 (100)	13.1 (100)
	煮沸くり返し	—	—	10.2 (7)	10.5 (12)

(注)、接着強さ、単位(kg/cm²)、カッコ内は木破率(%)

以上の結果から、本発明の耐水性接着剤は、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物の使用を必須条件とするものであり、従来から増量剤として通常使用されている常温水に可溶な蛋白質系粉状物を使用した場合は混合液がゲル化してしまうため接着剤として適さないことがわかる。

実施例2

ケトン成分としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用い、ケトンとホルムアルデヒドの反応モル比を1対3の比率に固定し、実施例1に示した方法に準じてアセトン・ホルムアルデヒド、メチルエチルケトン・ホルムアルデヒド、シクロヘキサノン・ホルムアルデヒド樹脂初期縮合物の糊液を得た。これらの初期縮合物糊液を、各々、市販のユリア樹脂液(豊年製油工業、UL-U02)と1対1(重量比率)の割合で混合し、80℃で30分間攪拌して共縮合反応を行った。

このようにして得た各ケトン変性ユリア樹脂液100部に対して、常温水に不溶なコーングルテン粉末10部、小麦粉5部、水10部、2.5%苛性ソーダ水溶液5部、炭酸マグネシウム10部をそれぞれ加えて糊液を調製した。

これらの糊液を厚さ2.0mm、含水率7~8%のラワン

単板の表裏面にそれぞれ150g/㎡の割合で塗付し、同じ厚さのラワン単板を横縦方向が互いに直交するように重ね合わせ、10kg/cm²の圧力で15分間加圧した後、温度120℃、圧力10kg/cm²で2.5分間加熱、加圧して合板を製造した。

得られた合板の接着引張り強さをJIS規格の合板試験法に準じて測定した結果を次表に示す。

なお、対照として、上記の方法によって得たアセトン変性ユリア樹脂液100部に対して、コーングルテン粉末を加えることなく、小麦粉15部、水10部、2.5%苛性ソーダ水溶液5部、炭酸マグネシウム10部を加えて調製した糊液を使用した場合の接着引張り強さの測定結果を同時に示した。

		本 発 明				対 照
		アセトン変性ユリア樹脂液	メチルエチルケトン変性ユリア樹脂液	シクロヘキサノン変性ユリア樹脂液	アセトン変性ユリア樹脂液	
平均接着強さ	常 温	14.4 (100)	13.5 (100)	13.2 (100)	10.1 (18)	
	煮沸くり返し	11.6 (23)	10.4 (13)	10.1 (7)	5.7 (0)	

(注)、接着強さ、単位(kg/cm²)、カッコ内は木破率(%)

以上の結果から、本発明の耐水性接着剤は、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加えないケトン

変性ユリア樹脂溶剤に比べて溶剤強さが一級と優れており、溶剤性能を大幅に改善したことがわかる。

出願人：明細法人 杉山産業化学研究所
豊年製油株式会社
豊ホルマリン工業株式会社